

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-036132

(43)Date of publication of application : 19.03.1977

---

(51)Int.Cl.

C09D 3/58  
C08G 59/14  
// C09D 5/00

---

(21)Application number : 50-112467

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1975

(72)Inventor : EBISAWA KATSUO  
MATSUDAIRA OSAMU

---

(54) PROCESS FOR PREPARING COATING COMPOSITIONS WHICH CAN BE DILUTED WITH WATER

(57)Abstract:

PURPOSE: A process for preparing a coating composition which can be diluted with water and give coating films with improved curability, resistance to water and corrosion, by polycondensing an epoxy ester resin and an amino resin and by neutralizing the polycondensate.

DERWENT-ACC-NO: 1977-31576Y

DERWENT-WEEK: 197718

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Water dilutable coating compsns. prepd. from epoxy ester  
resi nand e.g. etherified melamine resin or amino resin

INVENTOR: EBISAWA K; MATSUDAIRA O

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB]

PRIORITY-DATA: 1975JP-112467 (September 16, 1975)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 52036132 A</u>	March 19, 1977	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 52036132A	N/A	1975JP-112467	September 16, 1975

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C08G59/00	20060101
CIPS	C08G59/14	20060101
CIPS	C08G59/17	20060101
CIPS	C09D163/00	20060101
CIPS	C09D5/00	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52036132 A

BASIC-ABSTRACT:

New coating compsns. permitting dilution with water and providing paint film of excellent curing property, water resistance, corrosion resistance, etc. is prepd. from (A) epoxy ester resins having acid values of 20-100 formed by allowing bisphenol type epoxy resins having epoxy equis. of 450-2050 (average mol. wt.: 900-3000) to react with drying and/or non-drying fatty acids and polyvalent carboxylic acids, and (B) melamine etherified with butanol, benzoguanamine, triazine compounds, amino resins obtd. by (co)condensn. of urea or dicyandiamide and formaldehyde.

The compsns. are prepd. by cocondensing 90-40 wt. pts. of (A) and 10 to 60 wt. pts. of (B) in water-soluble organic solvent with heat and neutralising the condensates with basic matters such as hydroxides of alkali metals such as sodium hydroxide, ammonia and amines.

TITLE-TERMS: WATER DILUTE COATING COMPOSITION PREPARATION EPOXY ESTER NAND  
ETHERIFICATION MELAMINE RESIN AMINO

DERWENT-CLASS: A82 G02

CPI-CODES: A10-E07; A10-E08C; A12-B01J; A12-B01L; G02-A02F; G02-A02G;



4,000円

特

許

願(0) 後記号なし

昭和50年9月18日

特許庁長官殿

発明の名称

ビスフェノール系エポキシ樹脂の水希釈可能な被覆組成物の製造法

発明者

茨城県日立市東町4丁目1番1号  
日立化成工業株式会社 山崎工場内  
海老沢 勝 男 (ほか1名)

特許出願人

〒160

住所 東京都新宿区西新宿1丁目1番1号

名称(445) 日立化成工業株式会社  
代表者 高木 正

代理人

〒160  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
日立化成工業株式会社内  
電話 東京349-3111(代表)

氏名(7155) 弁護士 若林 邦彦

添附書類の目録

(1) 明細書 1通 (4) 特許願書 1通  
(3) 要約書 1通

50 112407

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水希釈可能な被覆組成物の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(A) ビスフェノールタイプでエポキシ当量が

4500~2050(平均分子量900~  
3000)のエポキシ樹脂を乾性または/お  
よび不乾性脂肪酸および多価カルボン酸と反  
応して得られる酸価20~100のエポキシ  
エステル樹脂90~40重量部  
および(B) フタノールでエーテル化されたメラミン、  
ベンゾグアナミン、トリアジン系化合物、尿  
素またはジシアジアミドとホルムアルデヒ  
ドとの縮合または共縮合反応で得たアミノ樹  
脂10~60重量部を水と相溶性のある有機  
溶剤の存在下、加熱して共縮合させ、ついで  
アンモニアあるいはアミン類、水酸化ナトリ  
ウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの塩  
基性物質を用いて中和することを特徴とする

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 52-36132

③公開日 昭52.(1977) 3.19

②特願昭 50-112467

②出願日 昭50.(1975) 9.16

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

6737 48  
7333 48  
6714 48

⑤日本分類

24(1)B81J  
24(1)C01  
26(1)K0⑤Int.Cl<sup>2</sup>C09D 3/48  
C08G 49/141  
C09D 1/00

る水希釈可能な被覆組成物の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化性、耐水性、耐蝕性などのすぐれた塗膜を与える新規な水希釈可能な被覆組成物の製造法に関する。水溶性塗料は従来から電着塗料などに代表される。いわゆるプライマ塗料が主体であり、とくに火災防止、塗装の合理化の観点から実用化されてきたが、最近はこのに加えて溶剤公害対策(光化学スモッグに関与すると予想される芳香族炭化水素の排除)が重視されるようになり、水溶性塗料の技術の見直しによる用途拡大(淡色化、トップコートへの応用)が強く要求されるにいたった。

従来の水溶性樹脂、たとえば主剤として用いられるアルキド樹脂、またはアクリル樹脂またはエポキシ樹脂などと硬化剤である部分的にメチロールおよびメチルエーテル化されたメラミン樹脂、またはヘキサメトキシメチルメラミンとの組み合わせではメチル化メラミン樹脂の本質的な問題から塗膜のハジキが生じ易く、一方

では加橋反応がある程度進行しても残存するメチル基が親水性のため、耐水性など水に関与する性能低下が大きい。本発明はかかる欠点を本質的に改善するためになされたもので、上記エポキシエステル樹脂の合成時、または合成完了後、従来有機溶剤形として用いられているブチル化アミノ樹脂を共縮合させ、ついでアンモニアまたはアミン類、水酸化ナトリウムなどの塩基性物質で中和することにより、塗膜形成能、硬化性、耐水性および耐蝕性のすぐれた水溶性被覆組成物を提供するものである。

すなわち、本発明は、

- (A) ビスフェノールタイプでエポキシ当量が450～2,050(平均分子量900～3,000)のエポキシ樹脂を乾性または、および不乾性脂肪酸および多価カルボン酸と反応して得られる酸価20～100のエポキシエステル樹脂90～40重量部、  
および  
(B) ブタノールでエーテル化されたメラミン、

100を越える場合には残存カルボキシル基の影響で塗膜性能が低下し好ましくない。

本発明においてこのようなエポキシエステル樹脂に対して共縮合するブチル化アミノ樹脂はブタノールでエーテル化されたメラミン、ベンゾグアナミン、トリアジン系化合物、尿素、ジシアングジアミドとホルムアルデヒドとの縮合または共縮合または共縮合反応で得られるもので、メラミン、~~ホルムアルデヒド~~ベンゾグアナミンに対するホルムアルデヒドおよびブタノールの配合モル数はとくに制限されないが、それぞれのアミノ基1モルに対してホルムアルデヒド1～3モル、ブタノール1～4モルが望ましい。エポキシエステル樹脂とブチル化メラミン樹脂の共縮合比は90～40重量部：10～60重量部が好ましい。ブチル化メラミン樹脂が10重量部未満の場合は架橋密度が小さく硬化が十分でない。一方、60重量部以上の場合には硬化性はよいが、メラミン樹脂単独の硬化などが生じ物性の低下が大き

く好ましくない。

ベンゾグアナミン、トリアジン系化合物、尿素またはジシアングジアミドとホルムアルデヒドとの縮合または共縮合反応で得たアミノ樹脂10～60重量部を水と相溶性のある有機溶剤の存在下加熱して共縮合させ、ついでアンモニアあるいはアミン類、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの塩基性物質を用いて中和することを中心とする水希釈可能な被覆用組成物の製造法に関する。

本発明に用いるエポキシエステル樹脂はビスフェノールタイプでエポキシ当量が450～2,050(平均分子量900～3,000)を用い、ヤシ油、トール油、ヒマシ油、脱水ヒマシ油などの脂肪酸および無水フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸などと付加縮合反応を行ない酸価20～100にしたものである。この反応は有機溶剤中でおこなわれるがアルキルセロソルブ等の水と相溶性のある有機溶剤が好ましい。

酸価が20未満ならば水に溶けにくく、

く好ましくない。

また本発明によるエポキシエステル樹脂とブチル化メラミン樹脂の共縮合反応は水と相溶性のある有機溶剤の存在下、80～150℃で行なわれ、好ましくは100～120℃で所定の縮合度まで続ける。通常、120℃であれば2～4時間で十分である。

こうして得た共縮合体中のカルボキシル基をアンモニアあるいは、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールなどのアミン類あるいは水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの塩基性物質を用いて中和することにより水希釈可能な被覆用組成物を得ることができる。

この後、適当な固形分に調整するため水および必要に応じ、水と相溶のある有機溶剤を添加し、水希釈される。

このように、本発明により製造される被覆

2.字削除

用組成物は、水に相溶性のある有機溶剤および樹脂成分よりなるが、水により希釈可能であり、水により希釈して、有機溶剤量を減少させて使用することができる。水の使用量は、樹脂成分および有機溶剤により適宜決定される。

次に本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1.

かきまぜ機、還流冷却器、温度計、不活性ガス導入管を備えたフラスコヘビコート1004(シエル化学、ビスフェノール形エポキシ樹脂エポキシ当量870~1025、平均分子量、約1400)600重量部、ヤシ油脂脂肪酸、400重量部および少量の炭酸ナトリウムを加えて200℃で酸価10以下に反応させ、ついで無水フタル酸150重量部を加えて150℃で酸価60で反応を終了させた。これをブチルセロソルブ約600重量部で溶解し、固形分65%の粘稠なエポキシエステル樹脂を得た。

この樹脂70重量部に対して通常の有機溶剤

希釈形のブチル化メラミン樹脂(メラミン1モルに対してホルムアルデヒド6モルおよびブタノール10モルをpH5.5で95~100℃で3時間反応し、さらに過剰のブタノールを脱溶剤し固形分65%に調整したもの)30重量部を加えて120℃で3時間反応させ、さらにジメチルアミドエタノールでpH8.5~9.0に中和して被覆用組成物を製造した。~~を得た。~~こののち、固形分40%、有機溶剤量30%になるように、ブチルセロソルブおよび水を添加し、試験に供した。

この結果を表1に示す。

#### 比較例 1.

実施例1と同じエポキシエステル樹脂70重量部に対してメチル化メラミン樹脂(ヘキサメチロールメラミンのテトラ〜ペンタメチルエーテル化物をブチルセロソルブで固形分65%に調整したもの)30重量部を加えて以下実施例2と同法により水溶性エポキシエステル〜メチル化メラミン共縮合樹脂を得た。

さらに実施例1に準じてブチルセロソルブおよび水を添加し、試験に供した。<sup>この結果を表1に示す。</sup>△

表 1. 塗膜試験結果

	実施例 1	比較例 1
外 観 (塗面状態)	良	ハジキ発生
光 沢	○	○
エンビツ硬さ	H	B
折り曲げ(3φ)	◎	◎
耐 沸 水 性 (60分間)	◎	△
耐ソルトスプレー性 (200時間)	◎	○
赤マジック汚染性 (30℃、24時間)	×	×
耐 溶 剤 性 (キシロールラビング100回)	◎	◎

(注1) 塗膜作製条件: 実施例および比較例のクリア塗料を0.8mm厚さのボンデライト#144処

理鋼板に20~25μ塗布後、150℃で30分間焼付けた。

(注2) 塗膜性能の判定: ◎>○>△>×の順に悪い。

表より明らかなように実施例1に示したブチル化アミノ樹脂で共縮合した塗料は通常用いられている水溶性メチル化メラミン樹脂を用いた比較例1に比べてハジキの発生がないと共に一般に硬化性、耐水性、耐蝕性などがすぐれている他塗装作業性で重量な塗膜形成能にもすぐれている。

本発明により製造される被覆用組成物は、水により希釈されて使用されるが、これにより有機溶剤の使用量を減少させることができ、衛生環境上および公害防止上有用であるとともに、使用するアミノ樹脂をブチルエーテル化アミノ樹脂に限定することにより、塗膜にハジキ発生のない、また、耐水性、耐蝕性のすぐれた塗膜を得ることができる。

本発明により製造される被覆用組成物はエナメルまたはクリアの形で一般金属塗装用としてプライマーおよびトップコートに应用可能である。

さらに、添加剤として塩基性でないチタン白等の顔料、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等の充填剤を添加することができる。

代理人弁理士 若林邦彦

前記以外の発明者

住所 ヒ マチ シ ヒガシチヨウ 茨城県日立市東町4丁目13番1号  
ヒ マチ カ セイコウギヨウ 日立化成工業株式会社 ヤマザキコウジヨウナイ 山崎工場内  
 氏名 マツ ヒラ オサム 松 平 修